

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
29 août 2002 (29.08.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 02/066558 A1

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> :  
C08L 77/00, C08K 3/34, 9/04

(74) Mandataire : **ESSON, Jean-Pierre**; Rhodia Services, Direction de la Propriété Industrielle, Centre de Recherches de Lyon, B.P.62, F-69192 Saint-Fons (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/EP02/01635

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Date de dépôt international :  
15 février 2002 (15.02.2002)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
01/02170 16 février 2001 (16.02.2001) FR

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SI, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, BG, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : **RHODIA ENGINEERING PLASTICS S.A.** [FR/TR]; Via I° Maggio, 80, I-20020 Ceriano Laghetto (IT).

**Publiée :**

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **PEDUTO, Nicolangelo** [IT/IT]; Via Mazzuchelli, 11, I-20031 Cesano Maderno (IT). **PARK, Jung, Hoon** [KR/KR]; 105-2402 Klum-maeul Life Apt, Pyoungchon-Dong, Dongan-Ku, Anyang-Si 431-708 (KR). **YU, Yeong, Chool** [KR/KR]; 365-56 Deungchon-dong, Kangseo-Ku, Seoul 157-030 (KR).

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: THERMOPLASTIC POLYMER COMPOSITION BASED ON POLYAMIDE

(54) Titre : COMPOSITION POLYMERE THERMOPLASTIQUE A BASE DE POLYAMIDE

(57) Abstract: The invention concerns a thermoplastic polymer composition based on polyamide, exhibiting excellent balance of properties, in particular mechanical properties. The composition exhibits in particular high rigidity, high ductility or impact strength, and a satisfactory behaviour when subjected to relatively high temperatures. The inventive composition comprises, besides polyamide, a copolymer including a rubber whereon are grafted acrylonitrile and a styrene compound, and lamellar mineral particles.

(57) Abrégé : La présente invention concerne une composition polymère thermoplastique à base de polyamide, présentant un excellent compromis de propriétés, notamment de propriétés mécaniques. La composition présente en particulier une rigidité importante, une ductilité ou une résistance au choc importante, et un comportement satisfaisant lorsqu'elle est soumise à des températures relativement élevées. La composition selon l'invention comprend outre le polyamide, un copolymère comprenant un caoutchouc sur lequel sont greffés de l'acrylonitrile et un composé styrénique, et des particules minérales lamellaires.

WO 02/066558 A1

### Composition polymère thermoplastique à base de polyamide

La présente invention concerne une composition polymère thermoplastique à base de polyamide, présentant un excellent compromis de propriétés, notamment de propriétés mécaniques. La composition présente en particulier une rigidité importante, une ductilité ou une résistance au choc importante, et un comportement satisfaisant lorsqu'elle est soumise à des températures relativement élevées.

Parmi les propriétés que l'on cherche souvent à contrôler pour un matériau thermoplastique destiné à être mis en forme par des techniques telles que l'injection, l'injection-gaz, l'extrusion, l'extrusion-soufflage, on cite la rigidité, la résistance aux chocs, la stabilité dimensionnelle, en particulier à température relativement élevée, le faible retrait après mise en forme, l'aptitude à la mise en peinture par différents procédés, l'aspect de surface, la densité. Ces propriétés peuvent être contrôlées, dans certaines limites, par le choix d'un polymère ou par l'adjonction au polymère de composés de différentes natures. Dans ce dernier cas, on parle de compositions polymères. Le choix d'un matériau pour une application donnée est généralement guidé par le niveau de performance exigé vis à vis de certaines propriétés et par son coût. On cherche toujours de nouveaux matériaux susceptibles de répondre à un cahier des charges en terme de performance et/ou de coût. Le polyamide est par exemple un matériau largement utilisé, notamment dans le domaine de l'industrie automobile.

Le polyamide est un polymère qui est résistant chimiquement, qui est stable à des températures élevées et qui peut être mélangé à d'autres types de polymères afin d'en modifier les propriétés. On peut par exemple améliorer sa résilience en ajoutant un polymère élastomérique.

On connaît les mélanges de polymères comprenant du polyamide et du polyphénylène oxyde (PPO). Ces mélanges de polymères présentent d'excellentes propriétés mécaniques, qui les rendent adaptés par exemple pour la fabrication de pièces de carrosserie automobile. Ils sont toutefois coûteux, si bien que l'on s'intéresse à d'autres mélanges de polymères comprenant du polyamide. Ils présentent de plus un fort retrait après mise en forme, et un aspect de surface peu satisfaisant. On cherche donc des compositions qui pourraient présenter des propriétés mécaniques du même ordre, en particulier en terme de rigidité et de résistance aux chocs, sans présenter ces inconvénients.

On connaît les mélanges de polymères comprenant du polyamide et de l'Acrylonitrile-Butadiène-Styrène (ABS). Dans ces mélanges, ces deux polymères, incompatibles, sont généralement compatibilisés par des fonctions anhydride maléique, portées par l'ABS ou par un autre polymère. Les compositions à base de polyamide et d'ABS ainsi compatibilisées présentent des propriétés liées à chacun des composés. Le document EP 648811 décrit par exemple un mélange de polymères comprenant du polyamide, de l'ABS, un compatibilisant constitué d'un polymère Styrène-Maléimide greffé avec de l'anhydride maléique, un élastomère éthylène-propylène greffé avec de l'anhydride maléique. Ce mélange présente une excellente résistance aux chocs à basse température, et une résistance élevée aux produits chimiques, due au polyamide.

L'aspect de surface et la peignabilité des compositions à base de polyamide et de d'ABS sont particulièrement appréciés. Toutefois le module de ces compositions et la température de déformation sous charge sont insuffisants pour de nombreuses applications. Le retrait après la mise en forme est quant à lui dans une certaine mesure encore trop important.

On connaît l'utilisation de nanoparticules plaquettaires, par exemple dérivées de la montmorillonite, afin de modifier les propriétés du polyamide. Il a par exemple été décrit que l'introduction de montmorillonite dans le polyamide pouvait améliorer la température de déformation sous charge, et la rigidité. La présence de montmorillonite n'induit aucune amélioration de la résistance aux chocs. De manière générale, celle-ci a plutôt tendance à être détériorée. A titre d'exemple, le document WO 0009571 décrit un procédé de fabrication de compositions comprenant du polyamide et des nanoparticules dérivées de la montmorillonite, pour lequel la résistance aux chocs du polyamide n'est pas dégradée. Celle-ci demeure insuffisante.

Le document WO 0031185 décrit des compositions comprenant du polyamide, un élastomère et des nanoparticules. Ces compositions présentent des propriétés insuffisantes. Lorsque les nanoparticules sont utilisées en quantité suffisante pour sensiblement améliorer la rigidité des compositions il apparaît une transition ductile-fragile avec une tenue aux chocs insuffisante aux températures d'usage. Les compositions ne comprenant que du polyamide, un élastomère, et des nanoparticules présentent soit une rigidité qui pourrait être satisfaisante avec une résistance aux chocs insuffisante, soit une résistance aux chocs qui pourrait être satisfaisante avec une rigidité insuffisante. La diminution relative de la résistance aux chocs induite par la présence des nanoparticules dans une composition comprenant des nanoparticules et un élastomère est très importante. Ces compositions présentent de plus un aspect de surface et une peignabilité qui ne sont pas tout à fait satisfaisants pour certaines applications.

La présente invention a pour objet de proposer une nouvelle composition polymère, à base de polyamide et d'ABS, qui présente un compromis de propriétés amélioré, notamment en terme de résistance aux chocs, de rigidité, de température, de déformation sous charge, de retrait au moulage, d'aspect de surface et de peignabilité.

5

A cet effet, l'invention propose une composition thermoplastique comprenant les composés suivants:

Composé A: polyamide thermoplastique

10 Composé B: copolymère comprenant un caoutchouc sur lequel sont greffés de l'acrylonitrile et un composé styrénique choisi parmi le styrène et l' $\alpha$ -méthyle-styrène, le copolymère comprenant le cas échéant des groupements fonctionnels de compatibilisation avec le polyamide,

15 Composé C: le cas échéant un ou plusieurs agents de compatibilisation entre le polyamide et le composé B, dont au moins un comprend des groupements fonctionnels de compatibilisation avec le polyamide

Composé D: le cas échéant un composé élastomérique

Composé E: des particules minérales lamellaires présentant un facteur de forme supérieur à 5, dont la petite dimension est inférieure à 10 nm.

20 La composition selon l'invention peut être obtenue selon plusieurs procédés dont certains seront décrits plus en détail ultérieurement. Au cours de ces procédés on met en œuvre, soit au cours d'une seule opération soit au cours de plusieurs opérations les composés A, B, E, éventuellement les composés C et D, et même éventuellement encore d'autres composés. Ces procédés conduisent à la formation d'une composition  
25 thermoplastique, pouvant être mise en forme par des procédés classiques.

On précise que les compositions peuvent comporter d'autres composés. Il peut en particulier s'agir de composés de stabilisation, de renfort, de pigmentation, d'ignifugation, de catalyse. Elles peuvent également comporter des charges minérales, telles que du kaolin, de la wollastonite, du talc, ou des fibres de renfort telles que des fibres de verre  
30 ou de carbone. Ces autres composés ou charges ou fibres peuvent être introduits dans la composition lors des étapes de fabrication de celle-ci ou lors de la préparation de chacun des composés A et/ou B et/ou C et/ou D et/ou E. Les compositions selon l'invention ne comprenant pas de charges minérales ou de fibres de renfort présentent un compromis entre la densité et les propriétés mécaniques particulièrement intéressant : le matériau  
35 présente une résistance aux chocs et une rigidité importantes pour une densité qui reste faible.

La composition selon l'invention présente de préférence une phase continue de polyamide (composé A) dans laquelle sont dispersés des nodules comprenant le composé B. A cet effet la composition comporte avantageusement plus de polyamide que de composé B. Le polyamide et le composé B ne sont pas miscibles. La dispersion du composé B dans le polyamide est facilitée par la présence de groupements fonctionnels de compatibilisation avec le polyamide. Ces groupements fonctionnels peuvent être portés par le composé B, ou par un agent de compatibilisation, généralement miscible avec le composé B. La compatibilisation permet d'améliorer le comportement des compositions.

Le composé E est constitué des particules minérales plaquettaires présentant un facteur de forme supérieur à 5 et dont la petite dimension est inférieure à 10 nm. Par facteur de forme, on entend le rapport entre la plus grande dimension caractéristique de la forme des particules et la plus petite dimension caractéristique de la forme des particules. Pour des particules plaquettaires, la petite dimension est l'épaisseur. Ces particules sont dispersées dans la composition. La dispersion peut être de plus ou moins bonne qualité : il est possible que la composition présente des agglomérats de particules plaquettaires. Les particules sont préférentiellement dispersées dans le polyamide. Il est toutefois possible que des particules soient présentes dans les autres composés, par exemple dans le composé B.

Les particules, dispersées, constituant le composé E sont généralement obtenues à partir d'un composé présentant une structure en feuillets. Au cours de la préparation de la composition les feuillets se séparent les uns des autres pour ainsi former les particules. La petite dimension des particules est sensiblement celle d'un feuillet. La géométrie des particules, à savoir leurs formes et dimensions peut être observée dans les compositions par microscopie, ou être assimilée à celle des feuillets du composé à partir duquel elles sont obtenues. Comme mentionné plus haut, il est possible que la séparation des feuillets ne soit pas totale et que des agglomérats soient présents dans la composition.

On détaille à présent les différents composés de la composition.

30

#### Composé A

Le composé A est du polyamide thermoplastique. Il peut s'agir d'un seul polyamide ou d'un mélange de plusieurs polyamides. Dans ce dernier cas, le mélange peut soit être obtenu par une opération précédant la préparation de la composition, soit être obtenu au cours de la préparation de la composition par mise en œuvre simultanée ou successive des différents polyamides.

35

Le polyamide peut être choisi parmi:

- les polyamides du type de ceux obtenus à partir de lactames et/ou d'acides aminés
- les polyamides du type de ceux obtenus à partir de diacides et de diamines
- les copolyamides de ces deux types de polyamides.

On préfère tout particulièrement les polyamides choisis parmi le polyamide 6, le polyamide 11, le polyamide 12, le polyamide 4.6, le polyamide 6.6, le polyamide 6.10, le polyamide 6.36, les copolyamides 6/6.6 et 6/6.36, les mélanges et copolymères à base de ces polyamides et copolyamides.

- 10 Le composé A est avantageusement à base de polyamide 6.6. Il peut s'agir de polyamide 6.6 seul ou d'un mélange de polyamide 6.6 et de polyamide 6. Dans le cadre d'un tel mélange, la proportion en poids de polyamide 6 par rapport au poids total de polyamide est de préférence comprise entre 1 et 30%.

- 15 Les compositions à base de polyamide 6.6 présentent d'excellentes propriétés mécaniques et d'excellentes propriétés de résistance à la chaleur, et une dureté importante. Elles sont particulièrement adaptées aux procédés de mise en peinture par cataphorèse, qui imposent au matériau des températures importantes.

- 20 La présence de polyamide 6 avec le polyamide 6.6 peut permettre notamment de réduire le retrait après mise en forme, d'améliorer la compatibilisation entre le polyamide et le composé B et donc d'améliorer certaines propriétés mécaniques.

- Selon une caractéristique préférentielle, le polyamide 6.6 utilisé, seul ou en mélange, comprend avantageusement plus de groupements terminaux amines que de groupements terminaux acides. Une telle caractéristique améliore la compatibilisation, les propriétés mécaniques et/ou l'aspect de surface des articles constitués de la composition.
- 25 La quantité de groupements terminaux amines est de préférence supérieure à 50 meq/kg et la différence entre les quantités de groupements terminaux amines et de groupements terminaux acides est de préférence supérieure à 5 meq/kg, encore plus préférentiellement supérieure à 10 meq/kg. Les quantités de groupements terminaux amines et/ou acides sont déterminées par dosages potentiométriques après dissolution du polyamide. Une
- 30 méthode est par exemple décrite dans "Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis", volume 17, page 293, 1973.

#### Composé B

- 35 Le composé B est un copolymère comprenant un caoutchouc sur lequel sont greffés de l'acrylonitrile et un composé styrénique choisi parmi le styrène et l' $\alpha$ -méthylestyrène. Ce copolymère est thermoplastique. Il peut comporter en plus des groupements

fonctionnels destinés à améliorer sa compatibilité avec le polyamide. Le copolymère comprend de préférence entre 10 et 90% en poids de caoutchouc. La teneur en caoutchouc de l'ensemble du composé B est de préférence de 15 à 35 % en poids.

Le caoutchouc est de préférence choisi dans le groupe constitué par le  
5 polybutadiène, le caoutchouc butadiène-styrène, le caoutchouc butadiène-acrylate, le caoutchouc butadiène-acrylonitrile, l'EPR (caoutchouc d'éthylène-propylène) et l'EPDM (caoutchouc d'éthylène-propylène-diène) ou des mélanges de deux ou de plus de deux de ces caoutchoucs.

Le composé B peut être préparé de la manière habituelle, par exemple par greffage  
10 des monomères du composé styrénique et de l'acrylonitrile sur le caoutchouc. Ceci peut être effectué par polymérisation en masse, en solution ou en suspension. Il est également possible de combiner deux ou plus de deux de ces méthodes de polymérisation pour réaliser, par exemple, la polymérisation en masse en solution, la polymérisation en masse en suspension ou la polymérisation en émulsion-suspension.  
15 La polymérisation est de préférence réalisée en présence de substances habituelles, telles que des donneurs de radicaux libres, facultativement en combinaison avec un système redox, des agents régulateurs de chaîne, des agents stabilisants, des agents de mise en suspension, des émulsifiants et analogues.

Le composé B est avantageusement un copolymère Acrylonitrile-Butadiène-  
20 Styrène. La teneur en poids de butadiène dans ce composé est par exemple comprise entre 15 et 35%, la teneur en poids de styrène par rapport au poids de styrène et d'acrylonitrile est de préférence comprise entre 20 et 80%, de préférence supérieure à 50%. Il peut par exemple s'agir d'un copolymère Acrylonitrile-Butadiène-Styrène dont les proportions en Acrylonitrile, Butadiène et Styrène sont respectivement d'environ 25%,  
25 25% et 50%.

Selon un mode de réalisation particulier, le composé B comprend des groupements fonctionnels de compatibilisation avec le polyamide. Ces groupements sont avantageusement choisis parmi les groupements anhydride maléique, acide carboxylique, ester. De tels groupements sont par exemple obtenus par utilisation d'un  
30 comonomère lors de la préparation du composé B, par exemple de l'anhydride maléique ou de l'acrylamide.

#### Composé C

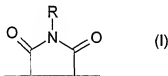
Les compositions peuvent comporter un ou plusieurs agent de compatibilisation  
35 entre le polyamide et le composé B. Au moins un de ces agents comprend des groupements fonctionnels de compatibilisation avec le polyamide. Dans le cas où il s'agit de plusieurs agents, le mélange peut soit être obtenu par une opération précédant la

préparation de la composition, soit être obtenu au cours de la préparation de la composition par mise en œuvre simultanée ou successive des différents agents de compatibilisation.

Les groupements fonctionnels de compatibilisation présents dans au moins un des agents peuvent être de même nature que ceux éventuellement présents dans le composé B. Ils sont avantageusement choisis parmi les groupements anhydride maléique, acide carboxylique, ester. De tels groupements sont dérivés d'un comonomère utilisé lors de la préparation du composé C, par exemple de l'anhydride maléique.

Selon le mode de réalisation pour lequel le composé B comprend des groupements de comptabilisation avec le polyamide, les compositions ne comportent avantageusement pas de composé C.

A titre d'agents de compatibilisation, on cite les copolymères Styrène-Maléimides greffés avec des groupements fonctionnels choisis parmi les acides carboxyliques et les anhydrides. Par copolymère styrène-maléimide, on entend un polymère présentant des motifs issus du styrène et des motifs maléimides de formule (I)



dans laquelle R est choisi parmi l'hydrogène, les radicaux alkyles, les radicaux aromatiques ou arylaromatique. R est par exemple un groupement phényle. Le motif maléimide peut par exemple être choisi parmi le N-phénylmaléimide, le N-(o-méthylphényle maléimide), le N-(m-méthylphényle maléimide), le N-(p-méthylphényle maléimide). De tels copolymères peuvent par exemple être obtenus par copolymérisation de styrène et d'anhydride maléique puis réaction partielle avec une amine, par exemple l'aniline pour former les motifs maléimide à partir des motifs anhydride. Les motifs anhydrides n'ayant pas réagi avec l'amine constituent la fonctionnalisation. Un autre procédé consiste à copolymériser directement du styrène, du maléimide et de l'anhydride maléique.

On préfère tout particulièrement à titre d'agent de compatibilisation les copolymères Styrene-Maléimide greffés anhydride maléique, dont les proportions en poids des différents motifs sont comprises, entre 40 et 60 % de motifs styrène, entre 40 et 60 % de motifs N-phénylmaléimide, entre 0,1 et 5% de motifs anhydride maléique. Ces copolymères ont des propriétés mécaniques et thermiques particulièrement élevées, ce qui rend les compositions particulièrement performantes, en particulier en ce qui concerne les propriétés évaluées à des température relativement élevées.



La composition peut comprendre également un copolymère Styrène-Maléimide non greffé.

A titre d'agent de compatibilisation on cite également les copolymères block Styrène-Ethylene-Butadiène-Styrène ou Styrène-Butadiène-Styrène le cas échéant  
5 totalement ou partiellement hydrogénés, présentant des groupements fonctionnels de compatibilisation avec le polyamide, par exemple des groupements fonctionnels anhydride maléique. De tels composés sont connus de l'homme du métier. Ce type de copolymères est par exemple commercialisé par la société Shell sous la gamme Kraton. On cite plus particulièrement le copolymère styrène-éthylène-butylène-styrène modifié  
10 avec de l'anhydride maléique (SEBS - G - AM). La proportion en poids de cet agent dans la composition est avantageusement comprise entre 0,5 et 10%. Elle est de préférence inférieure à 5%.

On peut avantageusement utiliser à titre d'agents de compatibilisation à la fois du Styrène-Maléimide greffé anhydride maléique et du SEBS greffé anhydride maléique.

15 On peut également utiliser à titre d'agent de compatibilisation un copolymère styrène-acrylonitrile greffé anhydride maléique, ou même de l'anhydride maléique introduit directement au cours de la préparation de la composition.

#### Composé D

20 Les compositions peuvent comporter un composé élastomérique. De tels composés sont généralement utilisés afin de modifier la résilience des compositions. La proportion en poids du composé D dans la composition est de préférence inférieure ou égale à 50% en poids, encore plus préférentiellement inférieure ou égale à 10. Selon une caractéristique préférentielle de l'invention ce composé est greffé avec des groupements  
25 fonctionnels choisis parmi les acides carboxyliques et les anhydrides d'acides. Le greffage par l'anhydride d'acide des copolymères est généralement obtenu par copolymérisation en présence d'anhydride maléique.

Les élastomères pouvant être utilisés en tant qu'agents modificateurs de la résilience sont définis comme ayant un module de traction ASTM D-638 inférieur à  
30 environ 40000, généralement inférieur à 25000, et de préférence, inférieur à 20000. Il peut s'agir de copolymères aléatoires, séquencés ou greffés d'homopolymères. Des polymères caoutchouteux utiles peuvent être préparés à partir de monomères réactifs qui peuvent faire partie des chaînes ou ramifications du polymère, ou être greffés sur le polymère. Ces monomères réactifs peuvent être des diènes, des acides carboxyliques, et  
35 leurs dérivés, tels que des esters et des anhydrides. Parmi ces polymères caoutchouteux, on citera des polymères de butadiène, des copolymères de butadiène/styrène, l'isoprène, le chloroprène, des copolymères d'acrylonitrile/butadiène,

l'isobutylène, des copolymères d'isobutylène-butadiène, des copolymères d'éthylène/propylène (EPR), des copolymères d'éthylène/propylène/diène (EPDM). Comme polymères caoutchouteux utiles, on peut citer les polymères obtenus à partir de monomères vinyliques aromatiques, d'oléfines, de l'acide acrylique, de l'acide méthacrylique et de leurs dérivés, et leurs sels métalliques. Des polymères caoutchouteux utiles sont décrits dans les brevets US-A-4315086 et US-A-4174358.

Un premier agent modificateur de la résilience préféré pour la réalisation de l'invention est un copolymère fonctionnalisé qui est un copolymère d'éthylène et d'une alpha-oléfine autre que l'éthylène, ayant une fonctionnalité comme un carboxyle ou un anhydride, greffée sur le copolymère d'éthylène. L'éthylène et l' $\alpha$ -oléfine sont de préférence un copolymère d'éthylène et d'une  $\alpha$ -oléfine sélectionnée parmi une  $\alpha$ -oléfine au moins en  $C_3$ - $C_8$ , et de préférence, en  $C_3$ - $C_6$ . On préfère le propylène comme monomère d' $\alpha$ -oléfine en  $C_3$ - $C_8$  dans le copolymère. D'autres  $\alpha$ -oléfines en  $C_3$ - $C_6$ , telles que le 1-butène, le 1-pentène, et le 1-hexane, peuvent être utilisées au lieu ou en plus du propylène dans les copolymères. Pour la mise en œuvre de l'invention selon un mode préférentiel, on peut citer les caoutchoucs éthylène-propylène greffés (fonctionnalisés) par de l'anhydride maléique et les caoutchoucs éthylène-propylène-diènes greffés (fonctionnalisés) par de l'anhydride maléique.

20

#### Composé E

Comme mentionné plus haut, les particules, dispersées, constituant le composé E sont généralement obtenues à partir d'un composé présentant une structure en feuillets. Au cours de la préparation de la composition les feuillets se séparent les uns des autres pour ainsi former les particules. La séparation des feuillets est souvent dénommée exfoliation, dissociation et délamination. Les processus qui sont mis en jeu lors de cette séparation peuvent être différents selon les composés utilisés et/ou les procédés utilisés. Ils mènent à l'obtention de particules à facteur de forme plus ou moins élevé dont la petite dimension est inférieure à 10 nm. La petite dimension, par exemple l'épaisseur des particules est encore plus préférentiellement inférieure à 2 nm.

Le composé à structure plaquettaire peut être choisi parmi plusieurs familles. On cite les fluoromicas, les phosphates de zirconiums, les silicates, plus particulièrement les phyllosilicates, les hydrotalcites.

On cite comme silicates plaquettaires convenables pour la mise en œuvre de l'invention les montmorillonites, smectites, illites, sépiolites, palygorkites, muscovites, allervardites, amesites, hectorites, talcs, fluorohectorites, saponites, beidellites,

nontronites, stevensites, bentonites, les micas, fluoromicas, vermiculites, fluorovermiculites, halloysites. Ces composés peuvent être d'origine naturelle, synthétique, ou naturelle modifiée. On préfère tout particulièrement les montmorillonites.

La séparation des feuillets en plaquettes (exfoliation, dissociation...) peut être  
5 favorisée par un traitement préalable à l'aide d'un composé organique, par exemple un composé organique permettant d'augmenter la distance entre les feuillets. La nature du traitement peut dépendre de la nature du composé à structure en feuillets. On cite à titre d'exemples les traitements par des ioniums, c'est à dire les ammoniums ou phosphoniums substitués, pour le traitement des montmorillonites. Des montmorillonites  
10 déjà traitées sont disponibles dans le commerce. De nombreux traitements et/ou procédés d'incorporation de composés à structure en feuillets dans des thermoplastiques, par exemple dans du polyamide, ont été décrits.

Pour le traitement des montmorillonites, et éventuellement d'autres composés à structure en feuillets, on cite en particulier les traitements par échange de cations  
15 contenus initialement dans le composé. Il s'agit par exemple de cations organiques de type ioniums. Les cations organiques peuvent être choisis parmi les phosphoniums et les ammoniums, par exemple les ammoniums primaires à quaternaires. On peut citer par exemple les aminoacides protonés tels que l'acide 12-aminododecanoïque protoné en ammonium, les amines primaires à tertiaires protonées et les ammoniums quaternaires.  
20 Les chaînes attachées à l'atome d'azote ou de phosphore de l'onium peuvent être aliphatiques, aromatiques, arylaliphatiques, linéaires ou branchées et peuvent présenter des motifs oxygénés, par exemple des motifs hydroxy ou ethoxy. On peut citer à titre d'exemple de traitements organiques ammoniums le dodecyl ammonium, l'octadecyl ammonium, le bis(2-hydroxyethyl) octadecyl methyl ammonium, le dimethyl dioctadecyl  
25 ammonium, l'octadecyl benzyl dimethyl ammonium, le tetramethyl ammonium. On peut citer à titre d'exemple de traitements organiques phosphonium les alkyl phosphonium tels que le tetrabutyl phosphonium, le trioctyl octadecyl phosphonium, l'octadecyl triphenyl phosphonium. Ces listes n'ont aucun caractère limitatif.

Les silicates en feuillets convenables pour la réalisation de l'invention peuvent être  
30 choisis parmi les montmorillonites, smectites, illites, sépiolites, palygorkites, muscovites, ailervardites, amesites, hectorites, talcs, fluorhectorites, saponites, beidellites, nontronites, stevensites, bentonites, les micas, fluoromicas, vermiculites, fluorovermiculites, halloysites. Ces composés peuvent être d'origine naturelle, synthétique, ou naturelle modifiée.

35 Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, les compositions sont composées de résine polyamide et de particules plaquettaires dispersées dans la résine, obtenues par exfoliation d'un phyllosilicate, par exemple une montmorillonite ayant subi

préalablement un traitement de gonflement par échange d'ions. Des exemples de traitements gonflants pouvant être utilisés sont par exemple décrits dans le brevet EP 0398551. Tous les traitements connus pour favoriser l'exfoliation des phyllosilicates dans une matrice polymère peuvent être utilisés. On peut par exemple utiliser une argile traitée par un composé organique commercialisé par la société Laporte sous la marque Cloisite®. On peut également utiliser des argiles à base de montmorillonites commercialisées par la Société Nanocor sous la gamme Nanomer.

Toute méthode permettant d'obtenir une dispersion de particules dans un polymère peut être utilisée pour mettre en œuvre l'invention. Un premier procédé consiste à mélanger le composé à structure en feuillets à disperser, éventuellement traité par exemple par un agent gonflant, dans le polymère fondu et à éventuellement soumettre le mélange à un cisaillement important, par exemple dans un dispositif d'extrusion bi-vis, afin de réaliser une bonne dispersion. Le polymère en question est entendu soit comme l'un des composés pris individuellement, de préférence du polyamide, soit comme le mélange des différents composés de la composition. Un autre procédé consiste à mélanger le composé à disperser, éventuellement traité par exemple par un agent gonflant, aux monomères dans le milieu de polymérisation, puis à polymériser. Dans ce cas le polymère est de préférence le polyamide. On introduit donc le composé plaquettaire éventuellement traité dans un milieu comprenant des monomères de polyamide puis on polymérise afin d'obtenir un polyamide (composé A) comprenant le composé E. Un autre procédé consiste à mélanger à un polymère fondu un mélange concentré d'un polymère et de particules dispersées, préparé par exemple selon l'un des procédés décrits précédemment.

Les proportions en poids des différents composés sont de préférence les suivantes:

Composé A: entre 5 et 95%, de préférence entre 30 et 70%

Composé B: entre 5 et 95%, de préférence entre 20 et 40%

Composé C: entre 0 et 30%, de préférence entre 5 et 20%

Composé D: entre 0 et 30%, de préférence entre 1 et 10%

Composé E: entre 0,1 et 30%, de préférence entre 1 et 10%

On détaille à présent des procédés pouvant être utilisés pour la préparation d'une composition selon l'invention.

Les compositions thermoplastiques sont généralement obtenues par mélange des différents composés entrant dans la composition, les composés thermoplastiques étant

sous forme fondue. On procède à plus ou moins haute température, à plus ou moins haute force de cisaillement selon la nature des différents composés. Les composés peuvent être introduits simultanément ou successivement. On utilise généralement un dispositif d'extrusion dans lequel la matière est chauffée, soumise à une force de cisaillement, et véhiculée. De tels dispositifs sont parfaitement connus de l'homme du métier.

Selon un premier mode de réalisation, on mélange tous les composés en phase fondue au cours d'une unique opération, par exemple au cours d'une opération d'extrusion. On peut par exemple procéder à un mélange de granulés des matériaux polymériques, les introduire dans le dispositif d'extrusion afin de les fondre et de les soumettre à un cisaillement plus ou moins important, et introduire le composé E, ou généralement plus exactement un composé à structure plaquettaire traité formant des particules lors de la préparation de la composition. On préfère dans le cadre d'un tel procédé opérer sous un cisaillement relativement important afin de favoriser la dissociation des plaquettes.

On peut, selon des modes de réalisations particuliers, effectuer des pré-mélanges de certains des composés avant préparation de la composition finale.

Selon un mode de réalisation particulier, le procédé de fabrication des compositions selon l'invention comprend les opérations suivantes:

- a) préparation d'un matériau composite comprenant du polyamide et le composé E
- b) mélange en phase fondue du matériau composite, des autres composés et le cas échéant de polyamide ne comprenant pas de composé E.

Le matériau composite préparé à l'étape a) peut être obtenu par l'un des procédés suivants:

- polymérisation de polyamide en présence du composé E sous forme de particules ou d'un composé à structure en feuillets éventuellement traité. Dans le cadre d'un tel processus, le polyamide ainsi préparé est de préférence à base de polyamide 6, les monomères étant principalement choisis parmi le caprolactame et/ou l'acide 6-amino-caproïque.
- mélange en phase fondue de polyamide et du composé E sous forme de particules ou d'un composé à structure en feuillets éventuellement traité. Le mélange peut être effectué à l'aide d'un dispositif d'extrusion, de préférence à cisaillement important.

Le matériau composite obtenu à l'étape a) constitue un pré-mélange. Il sera mélangé en phase fondue aux autres composés au cours d'une opération b), par exemple à l'aide d'un dispositif d'extrusion, comme décrit précédemment. Au cours de cette

opération b), on peut ajouter du polyamide ne comprenant pas le composé E. Le polyamide constituant le composé A compris dans la composition provient alors du polyamide du matériau composite, et du polyamide ajouté lors de l'opération b).

5 La composition selon l'invention, lorsqu'elle est préparée à l'aide d'un dispositif d'extrusion est de préférence conditionnée sous forme de granulés.

Elle, ou généralement plus précisément les granulés, est destinée à être mise en forme à l'aide de procédés impliquant une fusion pour l'obtention d'articles. Les articles sont ainsi constitués de la composition.

10 L'utilisation des compositions selon l'invention est particulièrement intéressante dans le cadre de la fabrication d'articles pour l'industrie automobile, en particulier pour la fabrication de pièces de carrosserie.

D'autres détails ou avantages de l'invention apparaîtront plus clairement au vu des  
15 exemples donnés ci-dessous uniquement à titre indicatif.

#### Composés utilisés

- Composé A1: Polyamide 66, de viscosité relative de 2,90, comprenant 55 meq/kg de groupement terminaux amines et 40 meq/kg de groupements terminaux acides,  
20 commercialisé par la société Rhodia Engineering Plastics sous la référence Technyl 29 AP NH.
- Composé A2: Polyamide 6, de viscosité relative de 3,0, commercialisé par la société Hyosung Corporation sous la référence Toplamid 1021.
- Composé B1: Copolymère Acrylonitrile-Butadiène-Styrène commercialisé par la  
25 société BASF Korea sous la référence Terluran EHI-5.
- Composé B2: Copolymère Acrylonitrile-Butadiène-Styrène commercialisé par la société Kumho sous la référence Kumho 795.
- Composé C1: Copolymère Styrène-Maléimide (N-phénylmaléimide) greffé anhydride maléique, comprenant 46% en poids de Styrène, 53% en poids de  
30 N-phénylmaléimide, 1% en poids d'anhydride maléique, commercialisé par la société Nippon Shokubaï sous la référence PSX 0371.
- Composé C2: Styrène-Etylène-Butylène-Styrène hydrogéné (SEBS) greffé anhydride maléique commercialisé par la société Shell sous la référence FG1901X
- Composé D1: Elastomère Ethylène-Propylène greffé anhydride maléique  
35 commercialisé par la société Mitsui Chemical sous la référence MP 0620.
- Composé E1: Montmorillonite traitée à l'aide méthyle-dihydrogène-octadécyle-ammonium.

- Composé E2: Montmorillonite traitée à l'aide d'un sel d'ammonium quaternaire commercialisée par la société Southern Clay Corp. sous la référence SCPX 2086
- Composite 1: matrice de polyamide 6 comprenant 3,9 % (taux de cendre) en poids de nanoparticules de montmorillonite dispersée, obtenue par polymérisation à partir d'un milieu comprenant du caprolactame et une montmorillonite ayant subi un traitement à l'acide dodécanoïque ammonium.
- Composé F1: Lubrifiants, Noir de carbone, Nigrosine

#### Préparation des compositions

- 10 Les compositions ont été préparées par mélange en phase fondue à l'aide d'une extrudeuse bi-vis de type WERNER et PFLEIDERER ZSK. Les conditions d'extrusion étaient les suivantes:

- Température: entre 240 et 280°C
- Vitesse de rotation: entre 200 et 300 tours/min
- Débit entre 25 et 30 kg/heure

15

Deux procédés différents ont été employés:

- Procédé 1: mélange en extrudeuse de chacun des composés
- Procédé 2: mélange en extrusion d'un composite comprenant du polyamide et des particules plaquettaires.

20

#### Evaluations

Différents tests ont été effectués sur les compositions:

- Contrainte au seuil de plasticité selon la norme ASTM D638, mesurée après conditionnement de l'éprouvette à 23°C et à une humidité relative de 50%.
- Elongation à la rupture selon la norme ASTM D638, mesurée après conditionnement de l'éprouvette à 23°C et à une humidité relative de 50%.
- Module de flexion selon la norme ASTM D790, mesuré après conditionnement de l'éprouvette à 23°C et à une humidité relative de 50%.
- Contrainte de flexion selon la norme ASTM D790, mesurée après conditionnement de l'éprouvette à 23°C et à une humidité relative de 50%.
- Résistance aux chocs Izod entaillé selon la norme D256, mesuré à 23°C, à l'état sec, sous des impacts de 3,2t et 6,4t.
- Température de déformation sous charge (HDT - Heat deflection temperature) selon la norme D648, sous charge de 4,6 kgf/cm<sup>2</sup> et de 18,5 kgf/cm<sup>2</sup>
- Retrait au moulage:

35

rapport (longueur du moule - taille de l'éprouvette moulée)/(longueur du moule), pour une éprouvette ASTM de 200 mm de long et de 3,2 mm d'épaisseur, les longueurs mesurées dans la direction d'injection de l'éprouvette.

- Dureté Rockwell selon la norme ASTM D785.
- 5 - Densité selon la norme ASTM D792
- Contrainte au seuil de plasticité selon la norme ISO 527, mesurée après conditionnement de l'éprouvette à 23°C et à une humidité relative de 50%.
- Elongation à la rupture selon la norme ISO 527, mesurée après conditionnement de l'éprouvette à 23°C et à une humidité relative de 50%.
- 10 - Module de flexion selon la norme ISO 178, mesuré après conditionnement de l'éprouvette à 23°C et à une humidité relative de 50%.
- Contrainte de flexion selon la norme ISO 178, mesurée après conditionnement de l'éprouvette à 23°C et à une humidité relative de 50%.
- 15 - Résistance aux chocs Izod entaillé selon la norme ISO 180/1A, mesuré à 23°C, à l'état sec, sous des impacts de 3,2t et 6,4t.
- Résistance aux chocs Charpy entaillé selon la norme ISO 179/1eA, mesuré à 23°C, à l'état sec, sous des impacts de 3,2t et 6,4t.
- Dureté Vîcat A/120 selon la norme ISO 306.
- 20 - Test spiral (fluidité à l'état fondu) :  
  
Les compositions sont mises en forme de granûlés, qui sont fondus puis injectés dans un moule en forme de spirale à section rectangulaire d'épaisseur 2 mm et de largeur 2.4 mm, dans une presse ENGEL 80T à une température de fourreau comprise entre 240 et 260°C, avec une pression d'injection de 100 bars et une vitesse d'injection de 60 mm/s. La durée d'injection est de 5 secondes. Le résultat est exprimé en longueur de moule remplie correctement par la composition. Les compositions évaluées dans ce test ont un taux d'humidité avant moulage de 0,1%.
- 25

30

#### Exemples 1 à 4

Les différentes compositions correspondant aux différents exemples (1,2,3,4) et exemples comparatifs (C1, C2, C3, C4, C5) et les évaluations sont présentées en tableaux I et II.

35



Tableau I

Exemple			C1	C2	1	2	3	4
Composé A1			67%	54%	56%	53%	49%	47%
Composé A2				10%	10%	10%	10%	10%
Composé B1			15%	20%	20%	20%	20%	20%
Composé C1			10%	10%	10%	10%	10%	10%
Composé E1					3%	3%	5%	5%
Composé D1			7%	5%		3%	5%	7%
Composé F1			1%	1%	1%	1%	1%	1%
Propriété	Test	Unité						
Contrainte en tension au seuil de plasticité	ASTM D638	Kgf/cm <sup>2</sup>	606	622	705	630	614	596
Elongation à la rupture	ASTM D638	%	40	42	33	39	43	40
Module de flexion	ASTM D790	Kgf/cm <sup>2</sup>	23610	23490	29720	27540	28540	27470
Contrainte en flexion	ASTM D790	Kgf/cm <sup>2</sup>	921	910	1075	976	945	900
Impact Izod entaillé à 3,2t	ASTM D256	Kgf.cm/cm	25,3	44,2	15,5	22,6	20,4	21,5
Impact Izod entaillé à 6,4t	ASTM D256	Kgf.cm/cm	23,7	25,7	13,2	21,0	18,1	19,1
HDT à 4.55 kgf/cm <sup>2</sup>	ASTM D648	°C	182,0	167,8	166,3	174,3	177,3	171,6
HDT @ 18.5 kgf/cm <sup>2</sup>	ASTM D648	°C	90,3	84,0	95,9	93,3	100,0	107,2
Retrait au moulage	REP Korea	%	1,57	1,41	1,16	1,24	0,95	0,95
Dureté Rockwell	ASTM D785	R-scale	116,0	116,2	118,3	116,6	114,8	113,5
Densité	ASTM D792	g/cm <sup>3</sup>	1,099	1,099	1,121	1,111	1,105	1,100
Contrainte en tension au seuil de plasticité	ISO 527	kJ/m <sup>2</sup>	57,7	61,0	68,7	61,5	60,1	57,5
Elongation à la rupture	ISO 527	%	46	67	35	50	40	36
Module de flexion	ISO 178	kJ/m <sup>2</sup>	2351	2258	2818	2585	2735	2648
Contrainte en flexion	ISO 178	kJ/m <sup>2</sup>	86,3	91,3	102,9	94,3	92,1	88,4
Impact Izod entaillé	ISO 180/1A	N/mm <sup>2</sup>	9,7	8,8	6,7	9,7	11,6	15,1
Impact Charpy entaillé	ISO 179/1eA	N/mm <sup>2</sup>	12,2	15,9	7,7	12,0	18,5	17,5
Dureté Vicat A/120	ISO 306		251,3	245,8				

Tableau II

Exemple		4	C3	C4	5	C5	
Composé A1							
Composé A2				100%		70%	
Composé B1		20%			20%	20%	
Composé C2					2%		
Composé C1		10%			10%	10%	
Composé E1							
Composé D1					5%		
Composite 1		70%	100%		63%		
Composé F1							
<b>Propriété</b>	<b>Test</b>	<b>Unité</b>					
Contrainte en tension au seuil de plasticité	ASTM D638	Kgf/cm <sup>2</sup>	801	1003	760	654	721
Elongation à la rupture	ASTM D638	%	22	2,6	150	47	53
Module de flexion	ASTM D790	kgf/cm <sup>2</sup>	36450	43350	25500	28360	25440
Contrainte en flexion	ASTM D790	kgf/cm <sup>2</sup>	1264	1576	1000	998	1058
Impact Izod entaillé à 3,2t	ASTM D256	kgf.cm/cm	12,3	5,5	5,5	53,5	13,8
Impact Izod entaillé à 5,4t	ASTM D256	kgf.cm/cm	13,8	4,0	4,5	27,2	10,9
HDT à 4.55 kgf/cm <sup>2</sup>	ASTM D648	°C	172,5	196,3	170	151,7	141,6
HDT @ 18.5 kgf/cm <sup>2</sup>	ASTM D648	°C	101,8	145,6	65	107,6	75,8
Retrait au moulage	REP Korea	%	0,78	1,02	1,28	0,82	0,76
Dureté Rockwell	ASTM D785	R-scale	120	119,5	120	116,7	119,5
Densité	ASTM D792	g/cm <sup>3</sup>	1,124	1,144	1,14	1,102	1,106
Contrainte en tension au seuil de plasticité	ISO 527	kJ/m <sup>2</sup>	79,5	102,1	78	64,7	69,5
Elongation à la rupture	ISO 527	%	18	2,6	100	42	48
Module de flexion	ISO 178	kJ/m <sup>2</sup>	3550	4251	2600	2875	2448
Contrainte en flexion	ISO 178	kJ/m <sup>2</sup>	1256	150,2	105	98,2	98,6
Impact Izod entaillé	ISO 180/1A	N/mm <sup>2</sup>	7,8	4,8	4,7	42,7	7,2
Impact Charpy entaillé	ISO 179/1eA	N/mm <sup>2</sup>	9,5	6,7	5,5	45,5	8,5
Dureté Vicat A/120	ISO 306	°C	204,8	213,3	214	203,5	205,2

Exemple 5

Les compositions préparées sont présentées en tableau III

Tableau III

Exemple	5	C6 (comparatif)
Composé A2	53%	53%
Composé B2	30%	32%
Composé C1	10%	10%
Composé D1	5%	5%
Composé E2	2%	-

Les évaluations de ces compositions sont présentées en tableau IV

5

Tableau IV

			<i>Exemple</i>	
<i>Propriété</i>	<i>Test</i>	<i>Unité</i>	5	C6
Densité	ASTM D792	g/cm <sup>3</sup>	1.0831	1.0835
Contrainte en tension au seuil de plasticité	ASTM D638	kgf/cm <sup>2</sup>	550.5	531.2
Module de flexion	ASTM D790	kgf/cm <sup>2</sup>	24330	21450
Contrainte en flexion	ASTM D790	kgf/cm <sup>2</sup>	859.7	812.3
Impact Izod entaillé à 3.2t	ASTM D256	kgf.cm/cm	84.67	77.2
Impact Izod entaillé à 6.4t	ASTM D256	kgf.cm/cm	37.7	26.84
Dureté Rockwell	ASTM D785	R-scale	113.9	115.1
HDT à 4.55 kgf/cm <sup>2</sup>	ASTM D648	°C	131.7	128.2
HDT à 18.5 kgf/cm <sup>2</sup>	ASTM D648	°C	109.1	103.6
Longueur spirale		cm	325	235

La composition comprenant des montmorillonites présente une fluidité en fondu plus élevée qu'une composition ne comprenant pas de montmorillonites, tout en présentant des propriétés mécaniques semblables.

10

REVENDICATIONS

1. Composition thermoplastique comprenant les composés suivants:  
Composé A: polyamide thermoplastique  
5      Composé B: copolymère comprenant un caoutchouc sur lequel sont greffés de l'acrylonitrile et un composé styrénique choisi parmi le styrène et l' $\alpha$ -méthyle-styrène, le copolymère comprenant le cas échéant des groupements fonctionnels de compatibilisation avec le polyamide,  
Composé C: le cas échéant un ou plusieurs agent de compatibilisation entre  
10      le polyamide et le composé B, dont au moins un comprend des groupements fonctionnels de compatibilisation avec le polyamide  
Composé D: le cas échéant un composé élastomérique  
Composé E: des particules minérales lamellaires présentant un facteur de  
forme supérieur à 5 dont la petite dimension est inférieure à 10 nm.  
15
2. Composition selon la revendication 1 caractérisée en ce que le polyamide constitue une matrice à l'intérieur de laquelle sont dispersés des nodules du composé B.
3. Composition selon l'une des revendications précédentes caractérisée en ce que les  
20      particules lamellaires sont dispersées dans le polyamide et le cas échéant dans le composé B.
4. Composition selon l'une des revendications précédentes caractérisée en ce que le  
composé B est un copolymère à base d'Acrylonitrile-Butadiène-Styrène,  
25      comprenant le cas échéant des fonctions de compatibilisation avec le polyamide
5. Composition selon l'une des revendications précédentes caractérisée en ce que le  
composé C est choisi parmi les copolymères styrène-maléimide comprenant des  
groupements fonctionnels de compatibilisation avec le polyamide, les copolymères  
30      block Styrène-Ethylène-Butadiène-Styrène ou Styrène-Butadiène-Styrène le cas échéant totalement ou partiellement hydrogénés, présentant des groupements fonctionnels de compatibilisation avec le polyamide.

6. Composition selon l'une des revendications précédentes caractérisée en ce que les groupements fonctionnels de compatibilisation avec le polyamide sont choisis parmi les groupements anhydride maléique, acide carboxylique, ester.
- 5 7. Composition selon l'une des revendications précédentes caractérisée en ce que le polyamide est choisi parmi le polyamide 6, le polyamide 66, les mélanges et copolymères à base de ces polyamides.
- 10 8. Composition selon la revendication 8 caractérisée en ce que le composé A est un mélange de polyamide 66 et de polyamide 6, comprenant entre 1% et 30% de polyamide 6 par rapport au poids total de polyamide.
- 15 9. Composition selon l'une des revendications 7 ou 8 caractérisée en ce que le polyamide 66 comprend plus de groupements terminaux amines que de groupements terminaux acides.
- 20 10. Composition selon la revendication 9 caractérisée en ce que la quantité de groupements terminaux amines est supérieure à 50 meq/kg et en ce que la différence entre les quantités de groupements terminaux amines et de groupements terminaux acides est supérieure à 5 meq/kg.
- 25 11. Composition selon l'une des revendications précédentes caractérisée en ce que les particules minérales plaquettaires sont obtenues à partir de composés présentant une structure en feuillets choisis parmi les silicates, les fluoromica, les phosphates de zirconium, les hydrotalcites.
- 30 12. Composition selon la revendication 11 caractérisée en ce que les particules plaquettaires sont obtenues à partir de montmorillonite ou d'un composé dérivé de la montmorillonite.
- 35 13. Composition selon la revendication 12 caractérisée en ce que les particules plaquettaires sont obtenues à partir de montmorillonite traitée par un agent écartant les feuillets.

14. Composition selon l'une des revendications précédentes caractérisée en ce que les proportions en poids des différents composés sont les suivantes:
- Composé A: entre 5 et 95%
  - Composé B: entre 5 et 95%
  - 5 Composé C: entre 0 et 30%
  - Composé D: entre 0 et 30%
  - Composé E: entre 0,1 et 30 %
15. Composition selon l'une des revendications précédentes caractérisée en ce que les proportions en poids des différents composés sont les suivantes:
- Composé A: entre 30 à 70%
  - Composé B: entre 20 et 40%
  - Composé C: entre 5 et 20%
  - Composé D: entre 1 et 10%
  - 15 Composé E: entre 1 et 10 %
16. Composition selon l'une des revendications précédentes caractérisée en ce que le composé D est choisi parmi les caoutchouc Ethylène-Propylène greffés par de l'anhydride maléique.
- 20
17. Procédé de fabrication d'une composition selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce qu'il consiste à mélanger les composés en phase fondue.
18. Procédé de fabrication d'une composition selon l'une des revendications 1 à 16, caractérisé en ce qu'il comprend les opérations suivantes:
- a) préparation d'un matériau composite comprenant du polyamide et le composé E
  - b) mélange en phase fondue du matériau composite, des autres composés et le cas échéant de polyamide ne comprenant pas de composé E.
- 30 19. Procédé selon la revendication 18 caractérisé en ce que le matériau composite est préparé par l'un des procédés suivants:
- polymérisation de polyamide en présence du composé E sous forme de particules ou d'un composé à structure en feuillets susceptible de générer les particules plaquettaires
  - 35 - mélange en phase fondue de polyamide et du composé E sous forme de particules ou d'un composé à structure en feuillets susceptible de générer les particules plaquettaires

20. Articles mis en forme constitués d'une composition selon l'une des revendications précédentes.

- 5 21. Utilisation d'une composition selon l'une des revendications 1 à 19 pour la fabrication de pièces de carrosserie automobile.

10

15

20

25

30

35

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 02/01635

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08L77/00 C08K3/34 C08K9/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08L C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 648 811 A (CHEIL IND INC) 19 April 1995 (1995-04-19) cited in the application page 5, line 10 - line 11; claims -----	1-21
A	EP 0 402 528 A (MONSANTO KASEI KK) 19 December 1990 (1990-12-19) page 6, line 48 - line 49; claims -----	1-21
A	EP 1 022 117 A (HONDA MOTOR CO LTD ;NIPPON A & L INC (JP)) 26 July 2000 (2000-07-26) claims -----	1,20,21

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 \*E\* earlier document but published on or after the international filing date  
 \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.  
 \*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 June 2002

Date of mailing of the international search report

26/06/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Boeker, R



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/EP 02/01635

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0648811	A	19-04-1995	KR 140849 B1	01-07-1998
			DE 69415915 D1	25-02-1999
			DE 69415915 T2	27-05-1999
			EP 0648811 A2	19-04-1995
			JP 3052985 B2	19-06-2000
			JP 7242794 A	19-09-1995
			US 5965666 A	12-10-1999
EP 0402528	A	19-12-1990	AU 619065 B2	16-01-1992
			AU 4681889 A	20-12-1990
			EP 0402528 A2	19-12-1990
			US 5202379 A	13-04-1993
EP 1022117	A	26-07-2000	JP 2000212431 A	02-08-2000
			EP 1022117 A1	26-07-2000
			US 6274243 B1	14-08-2001

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/EP 02/01635

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
 CIB 7 C08L77/00 C08K3/34 C08K9/04

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C08L C08K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 648 811 A (CHEIL IND INC) 19 avril 1995 (1995-04-19) cité dans la demande page 5, ligne 10 - ligne 11; revendications ---	1-21
A	EP 0 402 528 A (MONSANTO KASEI KK) 19 décembre 1990 (1990-12-19) page 6, ligne 48 - ligne 49; revendications ---	1-21
A	EP 1 022 117 A (HONDA MOTOR CO LTD ;NIPPON A & L INC (JP)) 26 juillet 2000 (2000-07-26) revendications -----	1,20,21

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (celle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

\*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

\*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

\*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

\*Z\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

17 juin 2002

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

26/06/2002

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
 Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2230 HV Rijswijk  
 Tél. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Boeker, R

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/EP 02/01635

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0648811 A	19-04-1995	KR 140849 B1	01-07-1998
		DE 69415915 D1	25-02-1999
		DE 69415915 T2	27-05-1999
		EP 0648811 A2	19-04-1995
		JP 3052985 B2	19-06-2000
		JP 7242794 A	19-09-1995
		US 5965666 A	12-10-1999
EP 0402528 A	19-12-1990	AU 619065 B2	16-01-1992
		AU 4681889 A	20-12-1990
		EP 0402528 A2	19-12-1990
		US 5202379 A	13-04-1993
EP 1022117 A	26-07-2000	JP 2000212431 A	02-08-2000
		EP 1022117 A1	26-07-2000
		US 6274243 B1	14-08-2001

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
29 août 2002 (29.08.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 02/066558 A1

(51) Classification internationale des brevets :  
C08L 77/00, C08K 3/34, 9/04

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/EP02/01635

(22) Date de dépôt international :  
15 février 2002 (15.02.2002)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
01/02170 16 février 2001 (16.02.2001) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : RHO-  
DA ENGINEERING PLASTICS S.A. [FR/FR]; Via 1°  
Maggio, 80, I-20020 Ceriano Laghetto (IT).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : PEDUTO,  
Nicolangelo [IT/IT]; Via Mazzucchelli, 11, I-20031  
Cesano Maderno (IT). PARK, Jaug, Hoon [KR/KR];  
105-2402 Klum-maeul Life Apt, Pyoungchon-Dong,  
Dongan-Ku, Anyang-Si 431-708 (KR). YU, Yeong, Chool  
[KR/KR]; 365-56 Deungchon-dong, Kangseo-Ku, Seoul  
157-030 (KR).

(74) Mandataire : ESSON, Jean-Pierre; Rhodia Services, Di-  
rection de la Propriété Industrielle, Centre de Recherches  
de Lyon, B.P.62, F-69192 Saint-Fons (FR).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,  
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,  
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,  
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,  
MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI,  
SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN,  
YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,  
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet  
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet  
européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR,  
IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ,  
CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN,  
TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale  
— avant l'expiration du délai prévu pour la modification des  
revendications, sera republiée si des modifications sont  
reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrévia-  
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et  
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de  
la Gazette du PCT.

(54) Title: THERMOPLASTIC POLYMER COMPOSITION BASED ON POLYAMIDE

(54) Titre : COMPOSITION POLYMERE THERMOPLASTIQUE A BASE DE POLYAMIDE






(57) Abstract: The invention concerns a thermoplastic polymer composition based on polyamide, exhibiting excellent balance of properties, in particular mechanical properties. The composition exhibits in particular high rigidity, high ductility or impact strength, and a satisfactory behaviour when subjected to relatively high temperatures. The inventive composition comprises, besides polyamide, a copolymer including a rubber whereon are grafted acrylonitrile and a styrene compound, and lamellar mineral particles.

(57) Abrégé : La présente invention concerne une composition polymère thermoplastique à base de polyamide, présentant un excellent compromis de propriétés, notamment de propriétés mécaniques. La composition présente en particulier une rigidité importante, une ductilité ou une résistance au choc importante, et un comportement satisfaisant lorsqu'elle est soumise à des températures relativement élevées. La composition selon l'invention comprend outre le polyamide, un copolymère comprenant un caoutchouc sur lequel sont greffés de l'acrylonitrile et un composé styrénique, et des particules minérales lamellaires.



WO 02/066558 A1

**THERMOPLASTIC POLYMER COMPOSITION BASED ON POLYAMIDE**

<b>Patent number:</b>	WO02066558 (A1)	<b>Also published as:</b>	
<b>Publication date:</b>	2002-08-29		FR2821081 (A1)
<b>Inventor(s):</b>	PEDUTO NICOLANGELO [IT]; PARK JUNG HOON [KR]; YU YEONG CHOOH [KR]		JP2004536160 (T)
<b>Applicant(s):</b>	RHODIA ENGINEERING PLASTICS S A [FR]; PEDUTO NICOLANGELO [IT]; PARK JUNG HOON [KR]; YU YEONG CHOOH [KR]	<b>Cited documents:</b>	
<b>Classification:</b>			EP0648811 (A2)
<b>- international:</b>	C08K7/00; C08L51/04; C08L77/00; C08L77/02; C08L77/06; C08L101/00; C08L51/00; C08K7/00; C08L51/00; C08L77/00; C08L101/00; C08L51/00; (IPC1-7): C08L77/00; C08K3/34; C08K9/04		EP0402528 (A2)
<b>- european:</b>	C08L77/00; C08L77/02; C08L77/06		EP1022117 (A1)
<b>Application number:</b>	WO2002EP01635 20020215		
<b>Priority number(s):</b>	FR20010002170 20010216		

**Abstract of WO 02066558 (A1)**

The invention concerns a thermoplastic polymer composition based on polyamide, exhibiting excellent balance of properties, in particular mechanical properties. The composition exhibits in particular high rigidity, high ductility or impact strength, and a satisfactory behaviour when subjected to relatively high temperatures. The inventive composition comprises, besides polyamide, a copolymer including a rubber whereon are grafted acrylonitrile and a styrene compound, and lamellar mineral particles.

Data supplied from the *esp@cenet* database — Worldwide

## Family list

3 application(s) for: WO02066558 (A1)

- 1 **COMPOSITION POLYMERE THERMOPLASTIQUE A BASE DE POLYAMIDE**  
Inventor: PARK JUNG HOON ; PEDUTO NICOLANGELO (+1)      Applicant: RHODIA ENG PLASTICS SRL [IT]  
EC: C08L77/00; C08L77/02; (+1)      IPC: C08K7/00; C08L51/04; C08L77/00; (+15)  
Publication info: FR2821081 (A1) — 2002-08-23  
FR2821081 (B1) — 2003-04-11
- 2 **COMPOSITION POLYMERE THERMOPLASTIQUE A BASE DE POLYAMIDE**  
Inventor:      Applicant:  
EC: C08L77/00; C08L77/02; (+1)      IPC: C08K7/00; C08L51/04; C08L77/00; (+13)  
Publication info: JP2004536160 (T) — 2004-12-02
- 3 **THERMOPLASTIC POLYMER COMPOSITION BASED ON POLYAMIDE**  
Inventor: PEDUTO NICOLANGELO [IT]; PARK JUNG HOON [KR] (+1)      Applicant: RHODIA ENGINEERING PLASTICS S A [FR]; PEDUTO NICOLANGELO [IT] (+2)  
EC: C08L77/00; C08L77/02; (+1)      IPC: C08K7/00; C08L51/04; C08L77/00; (+12)  
Publication info: WO02066558 (A1) — 2002-08-29

---

Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

## LIST OF CITING DOCUMENTS

3 documents citing WO02066558 (A1)

- 1 **THERMOPLASTIC MATERIAL COMPRISING NANOMETRIC LAMELLAR COMPOUNDS**  
Inventor: MATHIEU OLIVIER [FR]; ECHALIER BRUNO [FR] (+1) Applicant: RHODIA ENG PLASTICS SRL [IT]; MATHIEU OLIVIER [FR] (+2)  
EC: C08K3/32 IPC: B65D65/38; C08J5/18; C08K3/32; (+4)  
Publication info: WO2004096903 (A2) — 2004-11-11
- 2 **SYNTHESIS OF PIPERIDINE AND PIPERAZINE COMPOUNDS AS CCR5 ANTAGONISTS**  
Inventor: LEONG WILLIAM; CHEN MINZHANG (+1) Applicant: SCHERING CORP [US]  
EC: C07D401/06; C07D401/06; (+2) IPC: A61K31/4545; A61P11/06; A61P17/02; (+19)  
Publication info: WO03084950 (A1) — 2003-10-16
- 3 **ELASTOMER COMPOSITION AND PAPER FEED ROLLER**  
Inventor: MABUCHI T [JP]; HATTORI T [JP] (+1) Applicant: SUMITOMO RUBBER IND [JP]  
EC: C08L21/00 IPC: C08L21/00; C08L77/00; C08L21/00; (+3)  
Publication info: EP1477523 (A1) — 2004-11-17

---

Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide